

学校编码: 10384

学号: 200234024

分类号_____密级_____

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

低 pH 值时牡蛎壳填料曝气生物滤池 硝化特性研究

Characteristics of Nitrification by Shells Carrier at Low
pH in Aerated Bio-filter

叶 志 隆

指导教师姓名: 熊小京 副教授

专 业 名 称: 环 境 工 程

论文提交日期: 2005 年 5 月

论文答辩时间: 2005 年 5 月

学位授予日期: 2005 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2005 年 5 月

摘 要

废水生物脱氮硝化反应过程需消耗碱度，并引起水体 pH 值下降。特别对于钢铁、炼油、化肥肉类加工和饲料生产等高浓度含氮工业废水，如果不及时补充碱度的话，易造成 pH 值急剧下降，硝化反应严重抑制。因此寻找低成本的、能有效解决进水 pH 值低时或进水氨氮浓度高造成的低 pH 值时硝化反应受抑制问题的方法变得迫切且有实际的意义。

本研究是国内第一次将海产养殖业固体废弃物——牡蛎壳，作为生物膜载体及其含有的大量 CaCO_3 作为硝化反应的碱度来源，考查了牡蛎壳作为曝气生物滤池生物膜载体的可行性，研究了牡蛎壳载体生物膜降解氨氮的动力学特征及牡蛎壳填料曝气生物滤池硝化特性，并得出以下结论：

(1) 牡蛎壳含有大量的 CaCO_3 ，具有很强的缓冲能力，能在酸性条件下为水体提供充足的碱度，使水体 pH 值保持在 8 左右。水体 pH 值对牡蛎壳提供碱度的能力有显著影响，pH 值越低，牡蛎壳溶解速率越大，牡蛎壳提供碱度能力越强；当 pH 值大于 8 时，牡蛎壳停止提供碱度。

(2) 牡蛎壳载体生物膜在初始 pH 值为 5 时硝化反应符合无抑制 Monod 动力学公式。但低 pH 值时，因碱度不足，硝化反应速率受牡蛎壳溶出速率影响，动力学参数 K_m 、 v_{\max} 因不同初始 NH_4^+-N 浓度而表现出不同的数值。在初始 NH_4^+-N 浓度 248mg/L 时 K_m 为 370.4mg/L， v_{\max} 为 0.2833mg/L·s，而当初始 NH_4^+-N 浓度 73mg/L 时 K_m 为 588.2mg/L， v_{\max} 为 2.160mg/L·s。

(3) 在酸性条件下，牡蛎壳溶解的多少与氨氮的转化率密切相关，牡蛎壳溶解速率与氨氮浓度关系式为：

$$\frac{dC}{dt} = \frac{2.865 \times v_{\max} \cdot S}{K_m + S}$$

因此可以通过测定溶液中氨氮的浓度，近似求得牡蛎壳溶出 Ca^{2+} 的速率及

溶液中 Ca^{2+} 的浓度。

(4) 牡蛎壳填料曝气生物滤池具有良好的硝化特性。在酸性、无外加碱度情况下对于氨氮浓度小于 120mg/L 的原水,其氨氮去除率不受进水氨氮浓度的影响,达 90%以上;当进水氨氮浓度 240mg/L 时,因牡蛎壳溶解提供的碱度不能满足氨氮硝化完全所需要消耗的碱度,此时硝化反应停滞,但氨氮的去除率仍达到 65%左右。

关键词: 硝化; 牡蛎壳; 碱度

Abstract

The removal of ammonia by nitrifying bacteria may result in alkalinity deficiency, pH depression and concomitant decrease in the activity of nitrifying bacteria. Especially, when treating the high ammonia concentration wastewater from industries such as steel, breed aquaculture and meatpacking, the nitrification process will be severely inhibited. To overcome the problem of pH depression, adding sodium hydroxide or sodium bicarbonate as buffer agency is often applied, which will undoubtedly increase the cost of ammonia removal. Therefore, it is important to find an available and economical alternative to the conventional methods.

Oyster shells, a waste product from mariculture, can be applied as biofilm carriers and alkalinity resources since they contain the large amount of CaCO_3 . In this study, the kinetics of biofilm with oyster shell carrier and the nitrification behaviors in aerated biofilter with oyster shell as biofilm carriers were investigated at low pH condition. The results were as follows:

1. Since containing large amount of CaCO_3 , oyster shells had the capability to afford the alkalinity demand from nitrification. Consequently, they can prevent nitrification from inhibition at low pH condition. Furthermore, the influent pH values have no influence on the nitrification efficiency.
2. The kinetics of biofilm with oyster shells at low pH condition

met the Monod equation. However, since the nitrification efficiency was influenced by dissolution of shells at low pH conditions, the kinetics coefficients K_m and v_{max} showed great variety at different initial ammonia concentration. When the initial ammonia concentration was 248 mg/L, K_m and v_{max} were 370.4 mg/L and 0.2833 mg/L · s respectively, compared to K_m 588.2 mg/L and v_{max} 2.160 mg/L · s when initial ammonia concentration was 73 mg/L.

3. When in acidic conditions, the rate of shells dissolution had a close relationship with the ammonia concentration. It could be described as following:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{2.865 \times v_{max} \cdot S}{K_m + S}.$$

Therefore, it was easy to calculate the dissolution rate of shells and calcium concentration by obtaining ammonia concentrations.

4. The biofilter with oyster shell carrier showed the better nitrification performance. Without additional alkalinity supply, the ammonia removal efficiency in the biofilter could reach more than 90% when influent ammonia concentration was no more than 120 mg/L. However, when the influent ammonia concentration increased to 240 mg/L, the ammonia removal efficiency decreased to 65% due to the limitation of alkalinity supply from shell for nitrification needs.

Key words: nitrification; oyster shell; alkalinity

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	I
目 录.....	III
第一章 绪 论.....	1
1.1 污水脱氮的方法	1
1.1.1 物化法脱氮.....	2
1.1.2 生化硝化反应.....	4
1.2 曝气生物滤池在污水脱氮硝化反应中的运用	13
1.2.1 曝气生物滤池的原理及工艺特点	13
1.2.2 曝气生物滤池主要形式.....	15
1.2.3 曝气生物滤池在硝化脱氮中的研究现状.....	17
1.3 低pH值对硝化反应的影响.....	19
1.4 论文选题的意义与研究内容	19
第二章 低pH值对硝化反应影响的研究现状.....	21
2.1 国外关于低pH值时硝化反应的研究进展	21
2.2 国内关于低pH值时硝化反应的研究进展	24
2.3 小结	25
第三章 牡蛎壳溶解特性研究	27
3.1 材料与方法	27
3.1.1 牡蛎壳溶解平衡实验.....	27
3.1.2 pH值对牡蛎壳溶解影响.....	28
3.1.3 仪器与分析方法.....	28
3.2 结果与讨论	28
3.2.1 牡蛎壳提供碱度理论分析.....	28
3.2.2 牡蛎壳溶解平衡.....	29
3.2.3 pH值对牡蛎壳溶解影响.....	30
3.3 小结	31

第四章 牡蛎壳载体硝化生物膜动力学研究	33
4.1 材料与方法	34
4.1.1 生物膜培养.....	34
4.1.2 实验方法.....	35
4.1.3 分析方法.....	36
4.2 结果与讨论	36
4.2.1 牡蛎壳载体生物膜动力学评价.....	36
4.2.2 牡蛎壳提供碱度动力学.....	41
4.3 小结	44
第五章 牡蛎壳填料曝气生物滤池硝化特性研究	45
5.1 材料与方法	45
5.1.1 实验装置及流程.....	45
5.1.2 原水组成.....	46
5.1.3 操作方法.....	46
5.1.4 物料平衡分析.....	46
5.1.5 分析方法.....	47
5.2 结果与讨论	47
5.2.1 不同进水氨氮浓度影响.....	47
5.2.2 碱度平衡分析.....	49
5.2.3 不同进水pH值的影响.....	50
5.3 小 结	51
第六章 总 结	53
6.1 结论	53
6.2 建议与展望	54
参考文献.....	57
致 谢	67

第一章 绪论

近年来随着我国经济建设与社会活动的迅速发展,各种污染物排放量急剧增加,水体环境污染问题日益严重。调查表明,全国七大水系和 110 个重点河段,其水源符合“地面水环境质量指标”一类和二类标准的仅占 32%,三类的占 29%,四类和五类的占 39%;全国有 1.7 亿人的饮用水受到不同程度的污染。经对全国 532 条河流的监测表明其中 432 条河流受到污染,污染率占 82%。我国海域污染也很严重,渤海、黄海、东海、南海四大海域主要受无机氮、磷酸盐、高锰酸钾盐和石油类产品的污染,并且无机氮、磷的指数呈逐年增加的趋势^[1]。

造成水体污染的物质多种多样,其中主要包括各种有机污染物、氨氮和总磷。长期以来,污水的处理均以去除BOD₅和SS为目标,并不考虑对氮、磷等无机营养物的去除^[1, 2]。随着化肥、洗涤剂 and 农药的大量使用,排水中氮磷含量的增加,尤其是由水体中氮元素造成的污染已经引起了人们的重视。过量的氮化合物进入水体将造成水体的富营养化、水体的自净能力低下、水质不断恶化,直接影响到人类及生物的生存。因此,解决氮化合物对水体的污染问题已经成为水污染控制研究与工作者的重要内容。

1.1 污水脱氮的方法

去除污水中氨氮的方法有物化法和生化法,其中物化法主要有化学中和法、化学沉淀法、空气吹脱和蒸汽汽提法、折点加氯法、离子交换法。

1.1.1 物化法脱氮^[1]

(1) 化学中和法

化学中和法指的是利用含氨的碱性废水与酸性废水或酸性废气中和，生成硫酸铵等加以回收。当废水中仅含有 NH_3 一种碱性物质，则酸性中和剂用量可采用如下：

$$G = \frac{Q \cdot P_s \cdot \alpha_s \cdot K}{1000 \alpha}$$

其中：G——酸性中和剂消耗量，kg/h；

Q——废水流量， m^3/h ；

P_s ——废水中 NH_3 的质量浓度，mg/L；

α_s ——酸性中和剂比耗量，g；

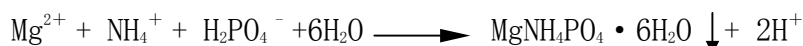
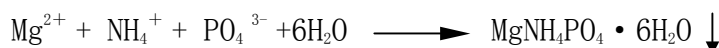
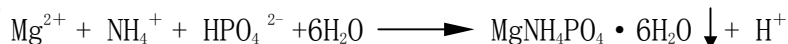
K——反应不均匀系数；

α ——酸性中和剂的纯度，%。

化学中和法主要适用于氨浓度大于 2%~3% 的废水，有利于酸碱的回收利用，目前有用于合成氨厂稀氨水与钢铁厂烟道气处理焦化剩余氨水的处理。

(2) 化学沉淀法

化学沉淀法是通过投加 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} ，使之与废水中的氨氮生成难溶的 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 沉淀，从而达到净化废水中氨氮的目的。其化学反应式为：

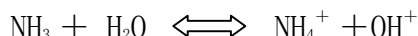


产生的 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 有多种用途，如可做缓释肥料、堆肥、花园土壤，或作为干污泥的添加剂。

化学沉淀法适用于处理高浓度氨氮废水的处理，其工艺简单，并可以达到 90% 以上的脱氮效率，但沉淀剂成本高，投药量较大，并且需进一步生化处理。

(3) 空气吹脱和蒸汽汽提法

废水中的 NH_3 与 NH_4^+ 存在着以下平衡：

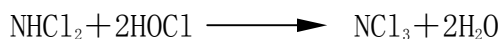
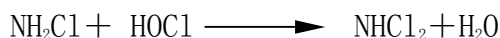


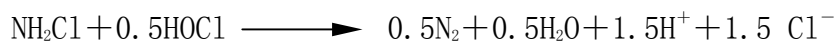
这一平衡受到 pH 值变化的影响。当 pH 值为 7 时，溶液中只有 NH_4^+ 离子；当 pH 值为 12 时，溶液中全为溶解性的 NH_3 分子。空气吹脱和蒸汽汽提法的原理是在碱性条件下用空气吹脱或用蒸汽汽提的方式使废水中的氨氮等挥发性物质不断由液相转移到气相，从而达到去除废水中氨氮的目的。

该工艺简单、投资省，已经运用到合成氨厂的各工艺冷凝液及其它含氨工业废水的处理，尤其是某些含有大量对微生物有害的毒物而不宜采用生化法处理的高浓度的氨氮废水中。其主要问题是冬季时处理效率降低，吹脱塔容易结垢。

(4) 折点加氯法

折点加氯法去除氨氮是将足够量的液氯或次氯酸钠投加到废水中，使废水中的氨氮氧化成氮气。当投加的液氯或次氯酸钠投加量到达某一点时，废水中所含的余氯量达到较低，而氨氮含量达到最低，并趋于零；随着液氯投加量的增加，水中余氯含量增加，此点称为折点。在此状态下的氯化称为折点氯化。折点氯化法通常可使出水氨氮浓度小于 0.1 mg/L，其反应方程式如下：





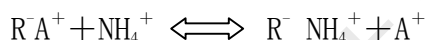
总反应式：



折点加氯法反应迅速，设备投资少，一般来说用于给水处理，也可作为生化脱氮工艺出水的补充处理，以进一步提高脱氮率。其缺点主要是由于使用液氯，其安全使用和储存要求高，加氯量大，成本高，不太适用于大水量、高浓度的含氨氮废水的处理。

(5) 离子交换法

选择性离子交换法脱氮工艺是在离子交换柱内借助离子交换剂上的阳离子和废水中的铵离子 (NH_4^+) 进行交换反应，从而达到去除氨氮的目的。离子交换过程的表达式为：



R^+A^+ —— 含有 A^+ 离子的固相树脂；

NH_4^+ —— 废水溶液中的 NH_4^+ 离子；

R^+NH_4^+ —— 交换后含有 NH_4^+ 离子的固相树脂；

A^+ —— 进入水溶液中的 A 离子。

这种方法对含 10~50mg/L 的氨氮废水去除率可达 93%~97%，出水氨氮在 1~3mg/L。此法的缺点是离子交换剂用量较大，交换剂需要再生，且再生频繁；并且对废水的预处理较高，要求 $\text{SS} < 35\text{mg/L}$ 。总的来说，离子交换法处理成本较高，仅适用于中、小型企业处理中等以下浓度含 NH_4^+-N 废水处理。

1.1.2 生化硝化反应

生化脱氮处理由于其工艺效果好，能较彻底地脱除废水中的氨氮，且

不会造成二次污染，运行成本较物化法低等优点而得到广泛运用。

废水脱氮工艺过程主要包括氨化、硝化和反硝化。

氨化作用是指有机氮化合物，主要是以蛋白质和氨基酸形式存在，在微生物水解酶和脱氨氮酶的作用下转化为氨氮的过程。

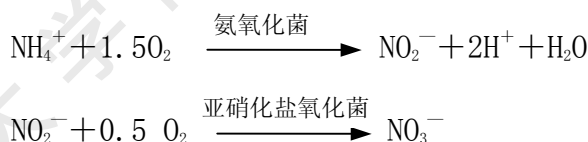
硝化作用是指自养菌在有氧的条件下将氨氮氧化为亚硝酸盐并进一步氧化为硝酸盐的过程。

反硝化作用是指异养菌在缺氧的条件下将亚硝酸盐、硝酸盐还原为氮气的过程。

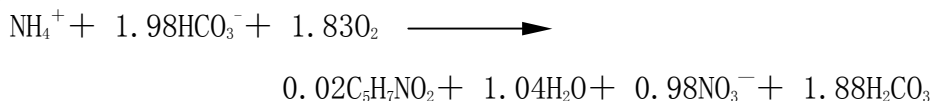
由于含氨氮废水来源广，且排放量大，是水体富营养化的主要原因^[3]，因此硝化反应作为生化脱氮过程的一重要步骤对于降低氨氮对水体的污染具有重要的意义，并已成为近二十年来水处理领域研究与运用的热点。

(1) 生化硝化过程及原理^[4]

硝化反应在两种自养菌的作用下分两个过程完成。首先由氨氧化菌将氨氮转化为亚硝酸盐，然后再由亚硝酸盐氧化菌将亚硝酸盐氧化成硝酸盐，其反应方程式如下：



硝化菌的化学组成可用 $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ 表示，则包括氨氮氧化和硝化菌合成的反应式为：



由上式可以看出：在氧气充足的条件下，每去除 1mol 的 NH_4^+-N 产生 2mol 的 H^+ ，即每去除 1 克的 NH_4^+-N 需消耗 7.14 克的碱度（以 CaCO_3 计）。

根据热力学理论计算, 氨氧化菌和亚硝化菌的产率系数理论值分别为 $0.29\text{gVSS}/(\text{gNH}_3-\text{N})$ 和 $0.084\text{gVSS}/(\text{gNO}_2^--\text{N})$, 而在活性污泥法的生物脱氮系统中, 硝化菌的产率系数在 $0.06\sim 0.20\text{gVSS}/(\text{gNH}_3-\text{N})$ 之间。由于硝化菌的增长速率很低, 为了保证活性污泥系统中的硝化反应, 要求必须有足够长的泥龄, 一般控制在 6 天以上。

(2) 硝化反应的影响因素

a. 温度^[4]

温度不但影响硝化菌的活性, 而且还影响硝化菌的比增长速率。普通活性污泥法硝化反应温度在 $20\sim 30^\circ\text{C}$, 当温度低于 15°C 时, 硝化反应速率下降, 5°C 时基本停止。

b. 溶解氧

溶解氧对硝化反应有重要的影响。溶解氧浓度高, 有利于提高氧传质能力, 因此可以提高硝化反应速率及硝化菌的生长速率; 而低的溶解氧浓度则不利于硝化反应的进行, 甚至会抑制硝化菌的活性。Lazarova 等人^[5]研究了溶解氧对硝化反应的影响后, 提出当供氧量与氨氮浓度之比低于 $1.5\sim 2\text{gO}_2/\text{gNH}_4^+-\text{N}$ 时, 硝化反应速率受到溶解氧的抑制, 此时硝化反应动力学为 0.5 级。一般建议硝化反应中溶解氧的浓度应保持在 2mg/L 以上。

c. pH 值

由硝化反应式可知每氧化 1g 的 NH_4^+-N 需消耗 7.14 克的碱度(以 CaCO_3 计)。因此硝化反应过程中, 如果不补充碱度, pH 值容易急骤降低, 硝化菌的活性易受到抑制。徐亚同^[6]认为, 在 $\text{pH}<6.0$ 时硝化作用减缓, $\text{pH}<5.0$ 时硝化作用速率接近零; 亚硝化菌的最佳 pH 值范围为 $8.0\sim 8.4$; 在碱性条件下时, 由于受游离氨影响, 硝化反应容易受到抑制。

d. 有毒物质

重金属离子, 如 Zn 、 Cu 、 Hg 、 Cr 、 Ni 、 Ag 、 Co 、 Cd 和 Pb 等, 对硝化菌

有抑制作用，一些研究表明，当pH值在 7.5~8.0 时，由于离子浓度较低，硝化菌 可以忍受 10~20mg/L的重金属浓度^[4]。

多种有机物对硝化反应有抑制作用。表 1—1 列举了一些有机毒物对硝化作用的抑制程度^[6]。

表 1—1 有机毒物对硝化作用抑制程度的影响

化合物	浓度, mg/L	化合物	浓度, mg/L
丙酮	2000.000	烯丙醇	19.500
烯丙基氯	180.000	异硫氰酸烯丙酯	1.900
二硫苯丙噻唑	38.000	二硫碳	35.000
哥罗仿	18.800	甲 酚	12.800
二烯丙基酯	100.000	二腈二胺	250.000
二 胍	50.000	2, 4—二硝基酚	460.000
二硫代草酰胺	1.100	乙 醇	2400.000
碳酸胍	16.500	8—羟基喹啉	72.500
巯基苯并噻唑	3.000	盐酸甲胺	1550.000
异硫氰酸甲酯	0.800	硫脲硫酸甲酯	6.500
酚	5.600	硫氰酸钾	300.000
粪臭素	7.000	二硫代氨基甲酸钠	13.600
甲基二硫代氨基甲酸钠	0.900	四甲秋兰姆化二硫四甲酯	30.000
硫代乙酸氨	0.530	氨基硫脲	0.180
硫脲	0.076	三甲胺	118.0

注：本表摘自徐亚同，1994。

e. 碳氮比

关于碳氮比对硝化反应的影响研究目前还比较少。一般认为由于硝化菌比增长速率低，世代周期长，而异养菌比增长速率高，世代周期短，并且异养菌与硝化菌竞争溶解氧和生存空间时有较大的优势，因此污水中含碳有机物的增加会促进异养菌的增长而抑制硝化菌繁殖。Zhu与Chen^[7]认为碳氮比大于 1.0 时，异养菌对硝化反应有抑制。一般认为有机负荷小于

0.15gBOD₅/ (gMLSS · d) 时, 处理系统的硝化反应才能正常进行^[4]。

表 1—2 摘自有关文献, 列举了生物硝化脱氮工艺中, 各种生化反应的特性。

表 1—2 生物硝化反应过程各项生化反应特性^[8]

生化反应 类型	去除有机物 (好氧分解)	硝 化	
		亚硝化	硝化
微生物	好氧菌和兼性菌 (异养型细菌)	Nitrosomonas 自养型细菌	Nitrobacter 自养型细菌
能源	有机物	化学能	化学能
溶解氧	1~2mg/L 以上	2mg/L 以上	2mg/L 以上
碱 度	没有变化	氧化 1g 的 NH ₄ ⁺ —N 需 7.14g 的碱度	没有变化
氧的消耗	分解 1mg 有机物 (BOD ₅) 需氧 2mg	氧化 1g 的 NH ₄ ⁺ —N 需 3.43g 的氧	氧化 1g 的 NO ₂ ⁻ —N 需 1.14g 的氧
最适 pH 值	6~8	7~8.5	6~7.5
最适水温	15~25℃	30℃	30℃
增殖速度 (d ⁻¹)	1.2~3.5	0.21~1.08	0.28~1.44

注: 本表摘自张自杰, 2000。

(3) 生化硝化脱氮工艺^[1, 8, 9]

生化硝化脱氮的研究已经开展有二十多年的历史, 近十几年来, 随着技术的发展, 硝化脱氮技术得到很大发展, 涌现出一批新的处理工艺, 并且其中一些新型的脱氮工艺逐步运用到具体工程实践中。

传统的生化硝化工艺仅从运转工艺条件上加以调整, 在活性污泥法中

在碳化后进行硝化脱氮，而新的工艺则将硝化和反硝化过程并在同一个活性污泥系统中实施，完成生物脱氮的整个过程。

a. 传统工艺

生化硝化传统工艺就是分别将含碳有机物的去除和硝化反应在两个池子中独立进行。在这种情况下，去碳的异氧菌和进行硝化的自养硝化菌在各自适宜的环境下生长，其工艺流程如图 1-1。这种工艺的优点在于由于碳化和硝化分别在两个反应器中进行，可以分别将它们控制在最合适的条件下运行，因此处理效率高，反应池总体积可望减小，并且硝化曝气池进口端无需提供过量的供氧条件，总需氧量可望降低。不足之处在于由于碳化和硝化分别为独立的系统，并设置沉淀池单独回流，基建和运行费用较高

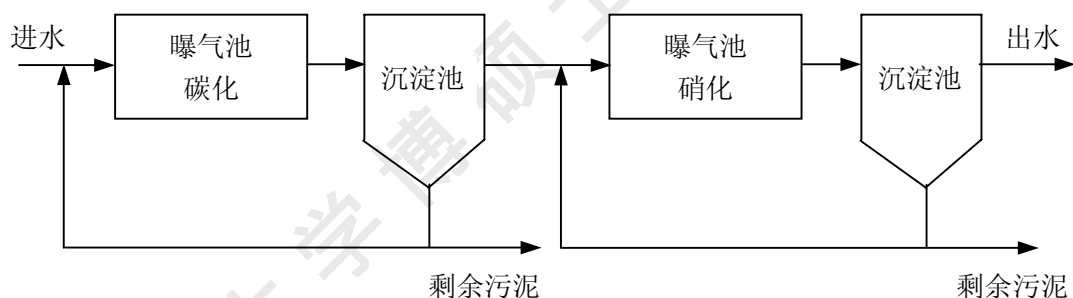


图 1-1 传统硝化工艺流程

b. 缺氧—好氧（A/O）法

A/O法是一种前置反硝化工艺，即原水先经缺氧池，再进好氧池，并与好氧池的混合液及沉淀池的污泥同时回流到缺氧池，见图 1-2。好氧池内进行硝化反应，而后充分反应后的硝化液与沉淀池的污泥回流到缺氧池进行反硝化反应。缺氧池中的脱氮菌以原污水中的有机物为碳源，以回流液中的硝酸盐作为电子受体，将硝态氮还原为气态氮（ N_2 ）。A/O法与传

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”. Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库